

## ELECTRODEPOSITION PAINT COMPOSITION OF CATHODE DEPOSITION TYPE

Patent Number: JP3258865  
Publication date: 1991-11-19  
Inventor(s): ITO YUKITSUGU; others: 02  
Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP3258865  
Application Number: JP19900056254 19900307  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D5/44  
EC Classification:  
Equivalents: JP2552748B2

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain the subject composition having excellent heat resistance, resistance to cresol and curing properties at a low temperature containing propargyl compound having a specific structure and a reaction product, containing amine compound, etc.

**CONSTITUTION:** The aimed composition contains (A) a reaction product of (i) a polymeric compound having 500-5000 molecular weight, C=C bonding of 50-500 iodine value and containing 3-12wt.% oxygen of oxirane, (ii) an amine compound expressed by formula I (R1 and R2 are 1-20C hydrocarbon formable of ring structure) and (iii) an alpha,beta-unsaturated carboxylic acid having 100-350 molecular weight expressed by formula II (R3 and R4 are H or methyl), an unsaturated fatty acid containing  $\geq 10\%$  C=C conjugate double bond or a mixture of said acids, (B) a reaction product of a diglycidyl compound expressed by formula III (R5 and R6 are H or methyl; n is 1-10) and the component iii, (C) a propargyl compound expressed by formula IV (R7 is 6-7C alicyclic group or aromatic group such as benzene; n is 1-4) and (D) water-soluble metallic salt of organic acid, as essential ingredients.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-258865

⑬ Int. Cl.

C 09 D 5/44

識別記号

PRL

庁内整理番号

8016-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 陰極析出型電着塗料組成物

⑯ 特 願 平2-56254

⑰ 出 願 平2(1990)3月7日

⑱ 発 明 者 伊 藤 幸 嗣 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 大 比 賀 敏 身 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 山 田 光 夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内  
 ㉑ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号  
 ㉒ 代 理 人 弁理士 青 山 保 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

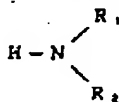
陰極析出型電着塗料組成物

## 2. 特許請求の範囲

(A) (1) 500～5000の分子量で50～

500のヨウ素価の炭素-炭素二重結合およびオキシラン炭素を3～12重量%有する高分子化合物、

(2) 該高分子化合物100g当り30～300ミリの、一般式

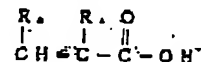


〔式中、 $R_1$ および $R_2$ はその一部がヒドロキシル基で置換されていても良い炭素数1～20の炭化水素を置き、ただし $R_1$ と $R_2$ は環構造を取ることができ、環構造には不飽和基を含むことができる。〕

で表わされるアミン化合物および

(3) 前記(1)の高分子化合物100g当り

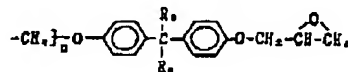
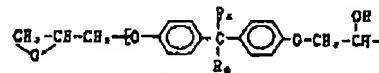
0～200ミリの一般式



〔式中、 $R_1$ および $R_2$ は水素原子またはメチル基を置き、〕

で表わされる $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸あるいは分子量100～350で炭素-炭素二重結合を10重量%以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混合物の反応生成物100重量部、

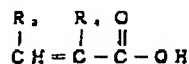
(B) 一般式



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は水素原子またはメチル基、 $n$ は0ないし20好ましくは1ないし10の整数を表わす〕

で示されるジグリセリル化合物と該ジグリ

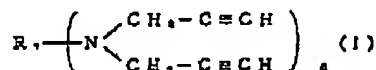
シフル化合物 1 分子当たり 1.9 ~ 2.1 モルの、一般式



[式中、 $R_1$  および  $R_2$  は水素原子またはメチル基を要す。]

で表わされる  $\alpha, \beta$  不飽和カルボン酸あるいは分子重 100 ~ 360 で炭素-炭素二重結合を 10 重量% 以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混合物の反応生成物 10 ~ 200 重量部、

(C) 式



[式中、 $R_3$  は  $C_6H_5$ 、 $C_6H_4$  の脂環族基またはベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルスルホンから選ばれる芳香族基(これらは低級アルキル基、ハロゲン、ニトロ、低級アルコキシ基およびシアノ基からなる置換基をしていても

いる。しかしながら、アミノ樹脂を用いる硬化方法では、アルコール、水の脱離の問題、反応により形成された結合の熱安定性、耐溶剤性等の問題がある。また、ブロックイソシアネート化合物を用いる方法では、同じく、ブロック剤の脱離に伴う作業環境の汚染、耐熱時反応のブロック剤の脱離、ウレタン結合の切断等に伴う塗膜の厚み減少、熱溶剤による溶出の問題がある。酸化重合による硬化方式では、実用的な塗膜を得るために高温、長時間を必要とする。また、低温で硬化可能な酸化重合法(特開昭 56-151777 号公報)も、反応により形成された結合の熱安定性、耐溶剤性に難点を有する。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は重合付加反応により比較的低温で硬化し、しかも得られた塗膜が耐熱性および耐溶剤性(特に、耐クレゾール性)の高い陰極析出型電着塗料組成物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは種々研究した結果、反応性の高い

## 特開平 3-258865 (2)

よい。)を示し、 $n$  は 1 ~ 4 の数を示す。]

で表わされるプロパルギル化合物、および

(D) 水溶性の有機酸金属塩 0.005 ~ 20 重量部(金属量として)

を必須成分として含有する陰極析出型電着塗料組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性、耐クレゾール性低溶剤性の優れた陰極析出型電着塗料組成物に関する。

(従来の技術)

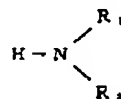
塩基性基を有する樹脂を、酸基で中和または乳化して、水溶液または乳化液にしたのち、電着塗装を行うと陰極に樹脂が析出する。陰極析出型電着塗料は被塗物金属の析出およびそれに起因するところの金属の劣化、塗料の安定性等の問題点を有する。

また、通常の陰極析出型電着塗料の硬化方法としてはアミノ樹脂やブロックイソシアネートあるいは樹脂自体の酸化重合による方法が多用されて

アクリル(メタクリル)性二重結合の導入と金属ドライヤーの導入により、比較的低い温度で硬化させると共に、プロパルギル化合物の導入により、オレフィン化合物と加熱による重合付加反応を利用し、高分子量体を与えることで、耐熱性および耐クレゾール性を有する陰極析出型電着塗料が作成できることを見い出した。即ち、本発明は

(A) (1) 500 ~ 5000 の分子重で 50 ~ 500 のヨウ素価の炭素-炭素二重結合およびオキシラン酸基を 3 ~ 12 重量% 有する高分子化合物、

(2) 該高分子化合物 100 部当り 30 ~ 300 ミリモルの、一般式



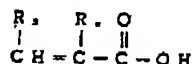
[式中、 $R_1$  および  $R_2$  はその一部がヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 20 の炭化水素を要し、ただし  $R_1$  と  $R_2$  は環構造を取ることができ、環構造中

には不飽和基を含むことができる。]

で扱われるアミン化合物および

(3) 前記(1)の高分子化合物 100g 当り

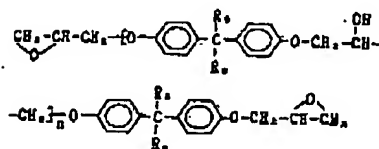
### 0~200ミリモルの一般式



〔式中、R、およびR'は水素原子またはメチル基を表わす。〕

で置換される $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸である。いは分子量100~350で炭素-炭素共役二重結合を10質量%以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混合物の反応生成物100質量部、

(B) 一般式



〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子またはメチル

れる芳香族基(これらは低級アルキル基、ハロゲン、ニトロ、低級アルコキシ基およびシアノ基からなる置換基をしていてもよい。)を示し、 $n$ は1-4の数を示す。]

で表わされるプロパルギル化合物、および

(D) 水溶性の有機銻金属塩 0.005 ~

20重量部(全腐食として)

を必須成分として含有する陰極析出型電着塗料組成物を提供する。

本発明の(A)成分の出発原料である500~5000の分子量で50~500のヨウ素価の炭素-炭素二重結合を有する高分子化合物は従来公知の方法で製造される。

すなわち、アルカリ金属または有機アルカリ金属化合物を触媒として炭素数4~10の共役ジオレフィン単独、あるいはこれらのジオレフィン同志、あるいは共役ジオレフィンに対して50モル%以下の量の芳香族ビニルモノマー、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンまたはジビニルベンゼンとを0~100℃の温度でア

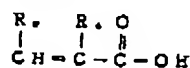
特開平3-258865(3)

五、 $n$ は0でないし20好ましくは1でないし

10の整数を表わす]

で示されるジグリシジル化合物と該ジグリシジル化合物1分子当り1.9~2.1モル

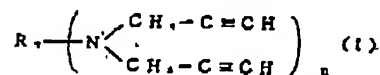
④、一式



〔式中、R、およびR'は水素原子またはメチル基を表わす。〕

で表わされる $\alpha, \beta$ 不飽和カルボン酸あるいは分子量100~350で炭素-炭素共役二重結合を10重量%以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混合物の反応生成物10~200重量部、

(C) 式

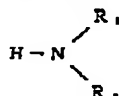


〔式中、 $R_1$ は $C_1 \sim C_7$ の脂環族基またはベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルスルホンから選ば

ニオン重合または共重合させる方法が代表的な製造方法である。この場合、分子量を制御し、ゲル分などの少ない、淡色の低重合体を得るためにはベンジルナトリウムのような有機アルカリ金属化合物を触媒とし、アルキルアリール基を有する化合物、例えばトルエンを連鎖移動剤とする連鎖移動重合法(米国特許第3,789,090号)あるいはテトラヒドロフラン溶液中でナフタリンのような多環芳香族化合物を活性剤とし、ナトリウムのようなアルカリ金属を触媒とするリビング重合法(特公昭42-17485号、同43-27432号)あるいはトルエン、キシレンのような芳香族炭化水素を溶媒とし、ナトリウムのようなアルカリ金属の分散体を触媒とし、ジオキサンのようなエーテル類を添加して分子量を制御する重合法(特公昭32-7448号、同33-1245号、同34-10188号)などが好適な製造方法である。また族金属、例えばコバルトまたはニッケルのアセチルアセトナート化合物およびアルキルアルミニウムハロゲン化物を触媒とする配位アニオン重合法も知られている。

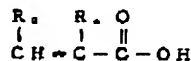
オン重合によって製造される(特公昭45-507号、同46-80300号)低重合体も用いることができる。

本発明の(A)成分は前記不飽和化合物を過酸化水素、過酸等の過酸化物を用いて公知の方法でエポキシ化しオキシラン酸素基を酸素として3~12重量%導出した後、一般式



【式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は前記と同じ】

で表わされるアミン化合物を溶媒の存在下あるいは不溶在下で50~200℃の温度で反応させた後、一般式



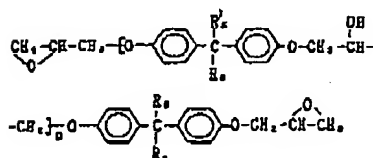
【式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は前記と同じ】

で示されるα,β不飽和カルボン酸あるいは分子量100~350で炭素-炭素共役二重結合を10重量%以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混

又、精製したエレオステアリン酸、共役リノール酸も用いることができる。又、10重量%以下の炭素-炭素共役二重結合を有する不飽和脂肪酸に共役二重結合の多い不飽和脂肪酸を混合して、共役二重結合の合計を10重量%以上とした混合物も用いることができる。中でも脱水ヒマシ油は工業的に容易に入手できるので有利であり好ましい。

付加させるα,β不飽和カルボン酸および前記不飽和脂肪酸の合計量がエポキシ化高分子化合物100g当りカルボン酸量として50~150ミリモルになるように用いることが好ましい。

本発明の(B)成分すなわち一般式



【式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基、nは0ないし20の整数を表わす】

で表わされるジグリシジル化合物1分子当り、一

#### 特開平3-258865(4)

合物を100~200℃で反応させることによって製造される。

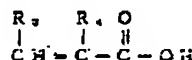
反応に用いられるアミンの例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミンなどの脂肪族アミン類、メチルエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルコールアミン類、モルホリン、ピペリジンなどの環状アミン類などを挙げるができる。

付加させるアミン量はエポキシ化高分子化合物100g当り30~300ミリモル、好ましくは50~200ミリモルである。

α,β不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸を挙げるることができる。

分子量100~300で炭素-炭素共役二重結合を10重量%以上含む不飽和脂肪酸としては、ソルビン酸、支那桐油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸および脱水ヒマシ油脂肪酸等があり、又、大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等を異性化することにより、共役化した共役化脂肪酸を用いることもでき、

一般式



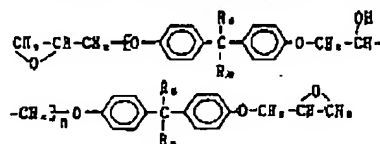
【式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基を表わす。】

で表わされるα,β不飽和カルボン酸あるいは分子量100~350で炭素-炭素共役二重結合10重量%以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混合物を1.9~2.1モル反応させて製造した化合物を添加すると耐食性が著しく改善される。

成分(B)の含有量は、樹脂(A)の100重量部に対し、10~200重量部、好ましくは30~100重量部の範囲である。

成分(B)の含有量がこれより少ないと、耐食性の改善が十分でなく、これより多いと、水分散性を悪化させる。

上記成分(B)の化合物を得るには、一般式



[式中、R、およびR'は前記と同じ]

で示されるジグリシジル化合物を原料に用いる。このジグリシジル化合物は通常アルカリの存在下でビスフェノールをエピクロロヒドリンでエーテル化することによって作ることができる。このようなビスフェノール化合物としては、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)イソブタン、などである。多くの場合上記のジグリシジルエーテルをビスフェノールなどと更に反応させ、次いで、この生成物をエピクロロヒドリンと更に反応させると炭素数高い分子量を有するジグリシジル化合物が合成され、これらを使用することができる。

上記ジグリシジル化合物に温度0~200℃、好ましくは50~150℃で一般式



[式中、R<sub>1</sub>、およびR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基を表わす。]

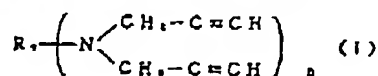
キレン基CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-が実質的に残存しないようカルボン酸基と反応して

-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-基に交換されることが好ましい。

CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-基が多量に残存するなら

ば、この基は、後に酸を加えて水酸化する際に樹脂(A)の有する塩基性基と不都合な反応をし、ゲル化を起こす結果、粘度が高くなりすぎて水酸化に支障をきたす。例えば水酸化ができた場合でも水溶液が経時変化を起こし、一定の電導特性、あるいは電導膜が得られないなどの欠点が生じる。

本発明の(C)成分、すなわち、一般式



[式中、R<sub>1</sub>はC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の脂環族基またはベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルスルホンから選ばれる芳香族基(これ

### 特開平3-258865(5)

で示されるα,β不飽和モノカルボン酸あるいは分子量100~350で炭素-炭素共役二重結合10重量%以上含む不飽和脂肪酸あるいはそれらの混合物をジグリシジル化合物1モルに対して実質的に2モル(1.9~2.1モル)反応させることによって成分(B)は製造できる。

反応を行うにあたっては副反応を防止するため、ハイドロキノン、メトキノン、N-フェニル、N'-イソプロピル-N-フェニルジアミンなどのラジカル重合禁止剤を0.01~1.0%添加し、第三級アミン類や第四級アンモニウム塩類などの適当な触媒を用いることが好ましい。また溶媒の存在下、非存在下で反応を行うことができるが、溶媒を使用する場合には反応に対して不活性であり、電着塗料に使用できる溶媒、例えば酢酸エチルセロソルブ、MIBKなどを適量使用し、反応後除去することなく、そのまま(A)成分および(C)成分と混合して電着塗料に利用することが実用上有利である。

本発明において上記ジグリシジル化合物のエポ

らは低級アルキル基、ハロゲン、ニトロ、低級アルコキシ基およびシアノ基からなる置換基を有していても構わない。)を示し、nは1~4の数を表わす。但し、nは必ずしも整数とは限らない。)]、で表わされるプロパルギル化合物は



[式中、R<sub>1</sub>およびnは前記と同様]

で表わされるアミン化合物1モルとプロパルギルハライド2~6モルとを、好ましくは水-有機溶剤の媒体中、相間移動触媒の存在下に反応させ、反応生成物をカラム分離精製する方法が好適に使用せられる。

反応原料として用いられる(II)で表わされるアミン化合物は、各種のものが知られており、例えば下記のもの好適に使用せられる。

芳香族系：一般式、



[式中、Rは二価の有機基]

で表わされるジアミン化合物、例えば、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ビフェニル、4,4'

## 特開平3-258865(6)

-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミ  
 ノジフェニルスルホン、ビス[4-(4-アミノフェ  
 ノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミ  
 ノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(2  
 -アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1,4  
 -ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3  
 -ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3  
 -ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4  
 -ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、ビス[4  
 -(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、  
 ビス(3-エチル-4-アミノフェニル)メタン、  
 ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)メタン、  
 ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)メタン、  
 3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジ  
 アミノフェニルスルホン、4,4'-ジアミノフェ  
 ニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルエ  
 ーテル、3,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,  
 4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジア  
 ミノフェニルメタン、2,4'-ジアミノトルエン、  
 メタフェニレンジアミン、2,2'-ビス[4-(4

-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'  
 -ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘ  
 キサフルオロプロパン、2,2'-ビス(4-アミ  
 ノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノ  
 フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビ  
 ス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパ  
 ン、2,2'-ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノ  
 フェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9'-ビ  
 ス(4-アミノフェニル)-10-ヒドロ-アント  
 ラセン、オルトトリジンスルホン、さらには3,  
 3',4,4'-ビフェニルテトラアミン、3,3',  
 4,4'-テトラアミノジフェニルエーテル等の多  
 価アミン化合物の一部使用も可能である。4,4'-  
 -ジアミノ2,3,5,6,2',3',5',6'オクタ  
 フルオロビフェニル、3,9-ビス(3-アミノ  
 プロピル)2,4,8,10-テトラスピロ[5,5]ク  
 ンデカン等などが挙げられる。

プロパルギルハライドとしては、プロパルギル  
 プロマイド、プロパルギルクロライド等が用いら  
 れる。

これら化合物は単に無溶剤で加熱反応せしめる  
 ことも可能であるが、水-有機溶剤の混合媒体中、  
 酸ハロゲン化水素剤-第4アジモニウム塩からな  
 る相移動触媒(例えばNaOH-テトラブチルア  
 ミモニウムプロマイド)の存在下に反応せしめる  
 ことが有利である。また既に述べた如く、反応生  
 成物中に式(I)で表わされるジ置換体化合物の存  
 在を必須とするため、原料化合物のアミン化合物  
 (式(II))1モルに対し、プロパルギルハライドは  
 1.1モル以上、好ましくは2~8モルを反応さ  
 せることが望ましい。反応生成物から式(I)で表  
 わされるジ置換体を分離する場合には、例えば生  
 成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによ  
 り単離し、適当な溶剤を用い、再結晶を行う等の  
 手段により精製することができる。

得られた本発明のプロパルギル化合物は、モノ  
 置換体に対し、プロパルギル基の反応性が極めて  
 高く、また、オレフィン化合物との共反応性も高  
 いため、ジニン重合反応性、酸化カップリング反  
 応性、3,4置換反応性等において極めてすぐれ、

光、熱、電気エネルギーで容易に反応が進行し、  
 そのまま、あるいは所望により他の高分子結合剤  
 との併用で、各種基材の被覆材および封止剤とし  
 て有用である。

本発明において成分(C)の含有量は、樹脂(A)  
 の100重量部に対し10~200重量部、好ま  
 しくは20~100重量部の範囲である。成分  
 (C)の含有量が10重量部より少ないと、耐熱性、  
 耐溶剤性の改善が十分でなく、200重量部を越  
 えると水分散性を悪化させる。

本発明の成分(D)すなわち、有機酸の金属塩の  
 金属種としてはマンガン、コバルト、ニッケル、  
 銅、亜鉛等が挙げられる。また、有機酸としては、  
 脂肪酸、酢酸、乳酸等が挙げられる。水溶性の有機  
 酸の金属塩は1種ないしはそれ以上を混合して用  
 いることができる。

本発明の成分(D)の組成物への添加量は、金属  
 量として0.005~20重量部、好ましくは0.  
 01~10重量部である。0.005重量部より  
 少ないと硬化性を促進する効果が小さく、高湿で

## 特開平3-258865(7)

の硬化が必要となる。また、20重量部より多すぎると、硬化性は良いが、塗膜外観、耐水性、耐食性を低下させるので好ましくない。

本発明において成分(A)、成分(B)、成分(C)および成分(D)からなる組成物を水溶化または水分散化するためには成分(A)、成分(B)および成分(C)をあらかじめ混合した後、成分(A)のアミノ基に対して0.1~2.0、好ましくは0.2~1.0モル当量の蟻酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸などの水溶性の有機酸で中和し、水溶化することが好ましい。

成分(D)は水溶性であるので成分(A)、成分(B)および成分(C)の混合物を水溶化するのに用いる水にあらかじめ溶解して添加するあるいは成分(A)、成分(B)および成分(C)の混合物の水分散液に後から添加するなどの方法で添加することができる。

本発明の組成物(A)、(B)および(C)を水に溶解または分散させるにあたり、溶解または分散を容易にし、水溶液の安定性を向上させ、樹脂の流

に添加することができる。

更に本発明に、四フッ化エチレン化合物を配合することができる。この場合は耐摩耗性を著しく向上させることが可能である。

## (実施例)

実施例により本発明を更に具体的に説明する。

なお、実施例の塗膜の物性テストは、JIS-K-5400に準じて行うとともに耐摩耗性に関しては、スラスト式磨耗試験法より行った。

## 製造例1

日石ポリブタジエンB-2000(数平均分子量2000、1,2結合65%)を過酢酸を用いてエポキシ化し、オキシラン酸含有量64%のエポキシ化ポリブタジエン(E)を製造した。このエポキシ化ポリブタジエン(E)1000gおよびエチルセロソルブ354gを2ℓオートクレーブに仕込んだ後、ジメチルアミン62.1gを加え、150℃で6時間反応させた。未反応アミンを留去した後、120℃まで冷却しアクリル酸72.3g、ヒドロキノン7.6gおよびエチ

ルセロソルブを改善し、塗膜の平滑性を改善するなどの目的で、水溶性でありしかも各樹脂組成物を溶解しうるエチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ニチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジアセトンアルコール、4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2、メチルエチルケトンなどの有機溶剤を各樹脂組成物100重量部当たり10~100重量部使用することが好ましい。

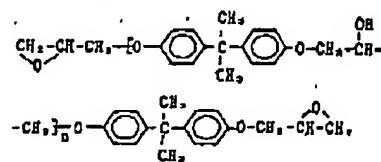
本発明の陰陽析出型樹脂組成物には、さらに適当な顔料を配合することができる。例えば酸化鉄、酸化鉛、ストロンチウムクロモート、カーボンブラック、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸バリウムの如き顔料の1種またはそれ以上を配合することができる。

これらの顔料はそのまま本発明の組成物に添加できるが、あらかじめ、成分(A)を中和した水に分散または水溶液化したものの一部分に少量の顔料を加えて混合し、ペースト状のマスターパッチとしたものを得、このペースト状の顔料を組成物

ルセロソルブ26.4gの混合物を添加し、さらに120℃で3時間45分反応させて本発明の成分(A)の樹脂溶液を製造した。このもののアミノ価は85.2ミリモル/100g、酸価は100ミリモル/100gそして固形分濃度は75.0重量%であった。

## 製造例2

ビスフェノールAとエピクロルヒドリンをアルカリ触媒の存在下で反応させて得た下記化合物



として、エポキシ当量950を持つビスフェノールタイプエポキシ樹脂[商品名エポコート1004酸化シェルエポキシ(株)製]1000gをエチルセロソルブ247.4gに溶解し、アクリル酸77.6g、ヒドロキノン10gおよびN,N-ジメチルアミノエタノールを5g添加し、105



## 特開平3-258865(8)

てに加熱して5時間反応させ、本発明の成分(3)の樹脂溶液を合成した。このものの固形分濃度は81重量%であった。

## 製造例3

攪拌機、通流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、p,p'-ジアミノジフェニルメタン99.12g(0.5モル)、NaOH84.21g、イオン交換水180g、ジクロロエタン180gおよびテトラアンモニウムブロマイド1.6gを仕込み、プロパルギルブロマイド249.81g(2.1モル)を攪拌下、80℃で5時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、6時間反応を継続した。反応終了後、分液ロートによりジクロロエタン層、水層を分別し、数回イオン交換水で洗浄した。分別後、エバポレーターにより未反応物、溶媒を除去した。生成物をシリカゲルカラムクロマト(ワコーゲルC-200)により単離精製し、N,N,N',N'-テトラプロパルギル-p,p'-ジアミノジフェニルメタンを得た。収率89%であった。本発明の(C)成分を合成した。なお、

このものの固形分濃度は99%であった。

## 製造例4

攪拌機、通流冷却器および窒素導入管を備えた容器に、p,p'-ジアミノジフェニルメタン124.35g(0.5モル)、NaOH63.15g、イオン交換水180g、ジクロロエタン180gおよびテトラアンモニウムブロマイド1.6gを仕込み、プロパルギルブロマイド190.34g(1.6モル)を攪拌下、80℃で5時間かけて滴下した。滴下終了後、90℃に昇温し、6時間反応を継続した。反応終了後、分液ロートによりジクロロエタン層、水層を分別し、数回イオン交換水で洗浄した。分別後、エバポレーターにより未反応物、溶媒を除去した。生成物をシリカゲルカラムクロマト(ワコーゲルC-200)により単離精製し、N,N,N'-トリプロパルギル-p,p'-ジアミノジフェニルメタンを得た。収率89%であった。本発明の(C-200)成分を合成した。なお、このものの固形分濃度は99%であった。

## 製造例5

製造例3と同様な反応装置を用いプロパルギルブロマイド190.33g(1.6モル)の配合量に変えて同様な条件で反応させた。収率は75%であった。本発明の(C)成分を合成した。収率89%であった。なお、このものの固形分濃度は99%であった。

## 実施例1

製造例1で製造した(A)400g、製造例2で製造した(B)200g、製造例3で示した(C)200gを均一になるまで80℃で混合したものを、あらかじめ用意した脱イオン水1075gに酢酸8g、酢酸マンガン2g、酢酸コバルト2g、酢酸ニッケル4gを溶かした水溶液中に添加し、高速回転ミキサーで1時間攪拌後、更に脱イオン水を加え固形分濃度が20重量%になる水溶液を調整し電着塗料液とした。

上記電着塗料液を用いて、ステンレス製容器を陽極とし、リン酸亜鉛処理鋼板(JIS G 3141 S P C C-S DのサーフダインSD5000処理)を陰極として、陰極型電着塗装を行った。

テスト結果を表-1に示す。

## 実施例2

実施例1で示した電着塗料溶液1000gに対し、更にフルオンテイスバージョンAD-1(旭ガラス社製)を35g加え新たな電着塗料溶液を作成した。上記塗料を同様に陰極型電着塗装を行った。テスト結果を表-1に示す。

## 実施例3

製造例1で製造した(A)400g、製造例2で製造した(B)200g、製造例4で製造した(C)200gを実施例1と同様にして電着塗料溶液を作成した。この塗料を同様に陰極型電着塗装を行った。テスト結果を表-1に示す。

## 実施例4

製造例1で製造した(A)400g、製造例2で製造した(B)200g、製造例5で製造した(C)200gを実施例1と同様にして電着塗料溶液を作成した。この塗料を同様に陰極型電着塗装を行った。テスト結果を表-1に示す。

## 実施例5

製造例1で製造した(A)550 $\mu$ 、製造例2で製造した(B)200 $\mu$ を、製造例3で製造した(C)50 $\mu$ を製造例1と同様にして導電塗料溶液を作成した。この塗料を同様に陽極型電着塗装を行った。テスト結果を表-1に示した。

表-1

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
焼付条件(℃×時間)	175℃	175℃	175℃	175℃	175℃
塗膜の厚み( $\mu$ )	20	20	20	20	20
鉛筆硬度	2H	3H	3B	2H	2B
耐クレゾール性 <sup>1</sup>	◎	◎	◎	○	○
耐熱性 <sup>2</sup>	2B	2B	2H	BB	BB
耐摩耗性 <sup>3</sup>	△	◎	△	△	△
塗膜度( $\times 10^{-3}$ vol/cc)	2.62	1.95	1.97	1.88	1.69

1. P-クレゾール溶液100℃×7日間浸漬後の塗膜の状態

◎変化無し、○やや膨潤、空気に放置後元に戻る、  
△やや軟化、×膨潤軟化後高放電後元に戻らず。

2. 150℃の温度下での鉛筆硬度。

3. スラスト摩耗試験機で、平方cm当たり4kgの荷

### 特開平3-258865(9)

重をのせ、無潤滑状態で1分間500r.p.mの回転数で所定時間作動後の塗膜状態に基づき次のように判定。

◎20時間で1 $\mu$ 以下、

○20時間で1 $\mu$ ～5 $\mu$ 以下、

△20時間で5 $\mu$ ～15 $\mu$ 以下、

×20時間で15 $\mu$ ～素地到達。

4. 東洋ボールドクイン社性自動粘弾性測定機  
RHEOVIBRONN DDV-II-2A型  
使用。

測定条件、昇温2℃/min、周波数1Hz。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代 理 人 弁理士 青 山 稔 ほか2名